УДК 628.16

# ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ И МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ ОТ ДИКЛОФЕНАКА

А.В. Власов, А.П. Вергун

Томский политехнический университет
E-mail: chair23@phtd.tpu.edu.ru

*Представлены результаты экспериментальных исследований по очистке воды от фармацевтических препаратов на примере диклофенака с помощью адсорбции на активированном угле и при использовании нанофильтрационных мембран. Показана высокая эффективность применения этих процессов при водоочистке.*

## Введение

Одно из новых направлений экологической химии связано с появлением фармацевтических активных соединений в водной среде. По этой проблеме были проведены исследования во многих странах – в Австрии, Бразилии, Канаде, Хорватии, Великобритании, Германии, Греции, Италии, Испании, Швейцарии, Нидерландах и США. Они показали, что более 80-ти различных соединений, фармацевтические препараты и ряд метаболитов присутствуют в водной среде. Несколько фармацевтических препаратов различных классов были найдены при концентрациях до нескольких мг/л в сточных водах и также в некоторых поверхностных водах, расположенных вниз по течению от станций переработки сточных вод. Исследования показывают, что некоторые фармацевтические препараты полностью не удаляются на очистных сооружениях. В нескольких случаях препараты были найдены на уровне минимально обнаружимой концентрации в образцах питьевой воды [1–8].

Данная работа включает результаты исследований по очистке воды от фармацевтических препаратов, в частности, широко распространенного анальгетика – диклофенака.

Эксперименты проводили в лабораториях университета г. Карлсруэ (Германия) – водоочистка от диклофенака посредством адсорбции на активированных углях и с применением нанофильтрационных мембран. Очистка указанными методами проводилась как в присутствии гуминовых веществ (ГВ) в водной фазе, так и без них.

## Материалы и методы

Опыты были проведены с использованием диклофенак-натрия ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$). Для выполнения экспериментов в присутствии гуминовых веществ использовалась вода с их высоким содержанием из оз. Холо (Черный лес, Германия). Вода имела коричневатую окраску с концентрацией растворенного органического углерода в образце, равной 25 мг/л. Для определения концентрации диклофенака использовался спектрофотометр Cary 50 на длине волны измерения 275 нм. При анализах образцов использовалась 1 см кварцевая кювета.

Для определения концентрации органических веществ использовался анализатор общего органического углерода Sievers 820. Концентрация диклофенака в присутствии примесей (в данном случае гуминовых веществ) находилась с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1100. При проведении измерений использовался УФ-детектор и 2 колонки N24 Purospher RP-18e с параметрами (длина, внутренний диаметр) 125×4 мм и N25 Purospher RP-18e 250×4. Диклофенак обнаруживался при длине волны 230 нм на интервалах времени – 19,5 и 12,5 мин в первой и второй колонках соответственно. Для всех колонок использовались: фосфатный буфер с концентрацией 9,8 мМ $KH_2PO_4$ и 8,8 мМ $H_3PO_4$, pH 3,1; скорость потока 1 мл/л, вводимый объем образца 10 мкл. Для проведения нанофильтрации использовали мембраны NF90 и NF200 фирмы FilmTec [9], применяемые при производстве рулонных нанофильтрационных элементов, табл. 1.

***Таблица 1.*** *Основные характеристики мембран NF90 и NF200*

| Характеристика | NF 90 | NF 200 |
|---|---|---|
| Селективность, % | – | – |
| NaCl | 85...95 | – |
| $MgSO_4$ | >97 | 97 |
| $CaCl_2$ | – | 35...50 |
| Атразин | – | 95 |
| Тип мембраны | Полиамидная тонкоплёночная композитная | |
| Максимальная рабочая температура, °С | 45 | |
| Максимальное рабочее давление, бар | 41 | |
| Максимальное падение давления, бар | 1,0 | |
| Диапазон pH, продолжительное воздействие | 3...10 | |
| Диапазон pH, непродолжительная чистка (30 мин.) | 1...12 | |
| Максимальный поток питания, м³/ч | 15,9 | |

Для проведения адсорбции использовался активированный уголь Norit SA UF производства фирмы Norit [10], табл. 2. Указанный сорбент имеет высокие кинетические характеристики благодаря сверхтонкой структуре его частиц. Norit SA UF имеет высокую адсорбционную емкость для ряда соединений; особенно широкое применение находит для очистки питьевой воды. При приготовлении всех растворов применялась деминерализо-

ванная вода. Значение pH в изучаемых растворах поддерживалось равным 7±0,2.

***Таблица 2.*** *Спецификации сорбента Norit SA UF*

| Производитель | Norit |
|---|---|
| Название | Norit SA UF |
| Удельная площадь поверхности, м²/г | 1200 |
| Средний диаметр частиц, мкм | 7 |
| Размер частиц >180 мкм, макс. % от общей массы | 0,1 |
| >400 мкм | 0,0 |
| Насыпная плотность, кг/м³ | 160 |
| Влажность, макс., % | 5 |

### Экспериментальные исследования по адсорбции диклофенака и гуминовых веществ на активированных углях

Для изучения сорбции диклофенака на активированном угле была проведена серия экспериментов. Предварительно были построены калибровочные кривые для диклофенака на спектрофотометре и хроматографе. Определена максимальная степень поглощения диклофенака активированным углем (АУ), скорость сорбции. Затем в исходные растворы были добавлены ГВ и эксперименты проводили в их присутствии. Изучено влияние ГВ на сорбцию в различных условиях. Для построения изотерм сорбции была применена модель Фрейндлиха. В результате был построен график сорбции, который показывает, что максимальная загрузка АУ достигается при высокой концентрации диклофенака и составляет удельную величину порядка 0,25...0,28 (диклофенак/сорбент). Гуминовые вещества, имеющие заметно больший размер молекул, поглощались в значительно меньшей степени, чем диклофенак. Поэтому их присутствие на максимальную загрузку АУ практически не повлияло, их сорбция проходила в минимальном количестве.

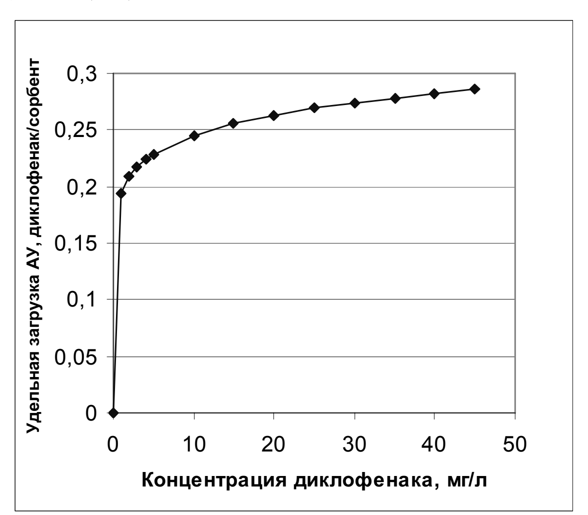



***Рис. 1.*** *Экспериментальная изотерма адсорбции диклофенака на активированном угле Norit SA UF*

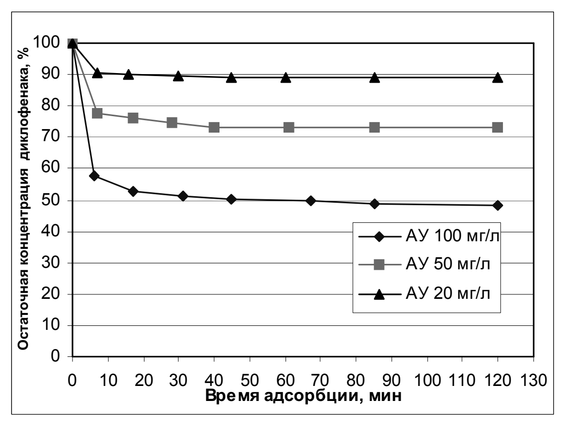



***Рис. 2.*** *Зависимость содержания диклофенака в растворе от времени адсорбции на активированном угле Norit SA UF*

### Применение нанофильтрационных мембран для очистки воды от диклофенака

Вторым направлением исследований по извлечению диклофенака из растворов являлось изучение процессов фильтрации с применением мембран. Для проведения экспериментов по фильтрации использовалась плоскоканальная экспериментальная установка (рис. 3). В ней использовали мембраны, которые нашли применение в рулонном модуле, а сама установка является его аналогом для проведения экспериментальных исследований.

Плоскоканальная экспериментальная установка работает следующим образом. В бак – 1 заливается исходный раствор, поступающий на насос – 3 для создания повышенного давления. С помощью вентилей – 2 контролируется значение подаваемого на мембранный модуль – 6 давления и потока, регистрируемого на манометре – 5 и ротаметре – 4. В мембранном модуле часть потока проходит через мембрану, а остальная часть потока возвращается в бак, и цикл повторяется. Для поддержания температурного режима в баке предусмотрено устройство термостатирования – 7.

В табл. 3 представлены данные по изменению концентрации диклофенака и селективности мембран с течением времени эксперимента.

В течение всего эксперимента концентрация диклофенака в потоке пермеата постепенно возрастает и уменьшается селективность мембраны. Это особенно заметно на мембране NF200. При наличии в исходном растворе ГВ наблюдается идентичная тенденция. При времени эксперимента 17 ч концентрация в пермеате начинает стабилизироваться. Этот факт можно объяснить адсорбцией диклофенака на мембране в первые часы опыта. Далее происходит насыщение мембраны до максимального значения, не меняющегося во времени. Проследить ту же тенденцию на мембране NF90 не представляется возможным из-за достаточно низкой концентрации диклофенака в потоке пермеата. Характер изменения селективности мембраны в присутсвии ГВ несколько сложнее. В течение первых 17 ч селективность постепенно уменьшается, а к 66 ч она резко возрастает.

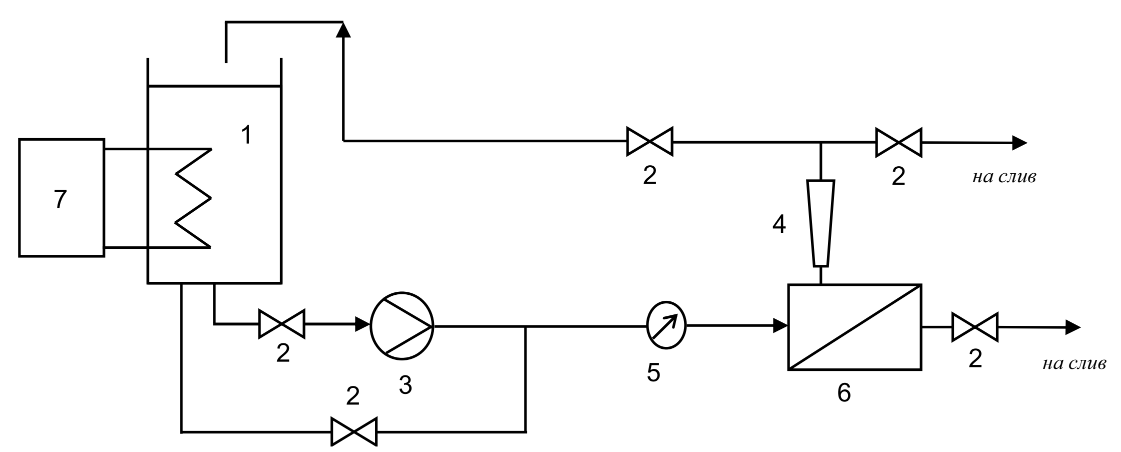



***Рис. 3.*** *Схема плоско-канальной экспериментальной установки: 1) бак с начальным раствором; 2) вентиль; 3) насос; 4) ротаметр; 5) манометр; 6) мембранный модуль; 7) термостат*

***Таблица 3.*** *Концентрация диклофенака, растворенного органического углерода и селективность мембраны в период процесса фильтрации*

| Время, ч | Концентрация диклофенака (без ГВ), мг/л | Селективность по отношению к диклофенаку (без ГВ), % | Концентрация, мг/л | | Селективность по отношению к | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Диклофенака с ГВ | Растворенного органического углерода | диклофенаку (с ГВ), % | ГВ, % |
| NF90 | | | | | | |
| 0,5 | <0,02 | >99,61 | – | – | – | – |
| 1 | <0,02 | >99,61 | <0,02 | 0,66 | >99,61 | 72,27 |
| 2 | <0,02 | >99,61 | <0,02 | 0,43 | >99,61 | 82,94 |
| 17 | 0,023 | 99,49 | <0,02 | 0,26 | >99,61 | 89,31 |
| 66 | – | – | <0,02 | 0,08 | 99,62 | 97,11 |
| NF200 | | | | | | |
| 0,5 | 0,071 | 98,43 | 0,09 | 0,34 | 98,03 | 85,37 |
| 1 | 0,082 | 98,19 | 0,11 | 0,29 | 97,63 | 87,67 |
| 2 | 0,085 | 98,14 | 0,13 | 0,71 | 97,06 | 72,32 |
| 17 | 0,143 | 96,90 | 0,19 | 0,62 | 95,91 | 74,69 |
| 66 | – | – | 0,16 | 0,18 | 96,57 | 93,37 |

В табл. 4 представлены экспериментальные данные по изменению потока с течением времени эксперимента в присутствии ГВ и без него.

***Таблица 4.*** *Изменение потока пермеата без гуминовых веществ и в их присутствии*

| Время, ч | Поток пермеата, мл/мин | | Проницаемость, л/(ч·м² бар) | | Изменение проницаемости, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Без гуминовых веществ | | | | | | |
| | NF90 | NF200 | NF90 | NF200 | NF90 | NF200 |
| 0,5 | 6,77 | 6,85 | 8,46 | 8,56 | 100,00 | 100,00 |
| 1 | 6,76 | 6,84 | 8,45 | 8,55 | 99,81 | 99,88 |
| 2 | 6,69 | 6,84 | 8,37 | 8,55 | 98,85 | 99,81 |
| 17 | 6,65 | 6,82 | 8,32 | 8,52 | 98,29 | 99,53 |
| В присутствии гуминовых веществ | | | | | | |
| 0,5 | 6,58 | 3,17 | 8,22 | 3,97 | 100,00 | 100,00 |
| 1 | 6,56 | 3,16 | 8,20 | 3,95 | 99,69 | 99,72 |
| 2 | 6,56 | 3,16 | 8,20 | 3,95 | 99,76 | 99,68 |
| 17 | 6,23 | 3,06 | 7,78 | 3,83 | 94,65 | 96,47 |
| 66 | 5,95 | 2,99 | 7,44 | 3,74 | 90,50 | 94,29 |

Следует отметить большое различие в потоке пермеата у мембраны NF200 в двух экспериментах. Это связано с тем, что мембраны были взяты из разных партий, а производитель допускает такой вариант при отсутствии каких-либо изменений в других характеристиках.

Наличие ГВ в эксперименте приводит к существенному изменению скорости уменьшения потока. Влияние ГВ на данный параметр объясняется загрязнением мембраны [11, 12]. Таким образом, можно прийти к заключению, что присутствие ГВ в растворе приводит к уменьшению потока пермеата.

Полученные экспериментальные данные являются основой для разработки технологии водоочистки от диклофенака как сорбционными, так и мембранными методами. Результаты исследований могут быть распространены и на очистку сбросных растворов, и на выделение ценных компонентов из них.

### Выводы

1. Проведена серия экспериментов по адсорбции фармацевтического препарата на примере диклофенака и его нанофильтрации на мембранах серии NF90 и NF200 (США). Показано, что коэффициент загрузки сорбента на основе активированного угля при высоких концентрациях диклофенака достигает 0,25...0,28 (вес диклофенака/вес сорбента). Присутствие гуминовых веществ приводит к снижению эффективности адсорбции, но степень очистки от диклофенака остается достаточно высокой.
2. В условиях мембранной очистки селективность в отношении диклофенака оставалась на достаточно высоком уровне в течение всего времени экспериментов (более 99 % на мембране серии NF90 и более 95 % на NF200). Влияние ГВ сказалось в постепенном снижении потока пермеата.

*Авторы благодарят сотрудников университета г. Карлсруэ (Германия) профессора Фрица Фриммеля, Флоренцию Саравию за руководство проектом. А также, Энглер-Бунте Институт за техническую поддержку и Русско-немецкий колледж за финансовую помощь.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Heberer T. Occurrence, Fate and removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: a Review of Recent Research Data // Toxicology Letters. – 2002. – V. 131. – P. 5–17.
2. Saravia F., Frimmel. F.H. Ultrafiltration and adsorption on activated carbon for pharmaceuticals removal // Proc. of 10$^{th}$ Aachen Membrane Colloquium. – March 16–17 2005. – Aachen, 2005. P. 315–320.
3. Cho J., Amy G., Pellegrino J. Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Factors and Mechanisms Affecting Rejection and Flux Decline with Charged Ultrafiltration (UF) Membrane // Journal of Membrane Science. – 2000. – V. 164. – P. 89–110.
4. Campos C., Schimmoller L., Marinas B.J., Snoeyink V.L., Baudin I., Laine J.-M. Adding PAC to remove DOC // Journal of American Water Works Association. – 2000. – V. 92. – P. 69–83.
5. Первов А.Г., Козлова Ю.В., Андрианов А.П., Мотовилова Н.Б. Разработка технологии очистки поверхностных вод с помощью нанофильтрационных мембран // Мембраны. – 2006. – № 1 (29). – С. 20–33.
6. Первов А.Г., Андрианов А.П., Ефремов Р.В., Козлова Ю.В. Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества: обзор // Мембраны. – 2005. – № 1 (25). – С. 18–34.
7. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны (обзор) // Мембраны. – 2005. – № 3 (27). – С. 11–16.
8. Шиненкова Н.А., Поворов А.А., Ерохина Л.В., Наследникова А.Ф., Дубяга В.П., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И., Солодихин Н.И., Lipp P., Witte M. Применение микро-ультрафильтрации для очистки вод поверхностных источников // Мембраны. – 2005. – № 4 (28). – С. 21–25.
9. http://www.pacificro.com/
10. http://www.norit-ac.com/
11. Adham S.S., Snoeyink V.L., Clark M.M., Bersillon J-L. Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in an Ultrafiltration System // Journal of American Water Works Association. – 1991. – V. 83. – P. 81–91.
12. Gorenflo A., Eker S., Frimmel F.H. Surface and pore fouling of flat sheet nanofiltration and ultrafiltration membranes by NOM // Proc. of the Intern. Conf. on Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse. – Tel Aviv, Israel, 2001. – P. 145–154.


*Поступила 27.10.2006 г.*

УДК 621.039.342+661.1+543.51